

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 348 669 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.10.2003 Patentblatt 2003/40

(51) Int Cl.7: C01B 33/18, C01B 33/193,
C08K 3/36, C09D 7/12,
F26B 23/02, C09C 1/30

(21) Anmeldenummer: 02007442.3

(22) Anmeldetag: 30.03.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Degussa AG
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• Maus, Ralf, Dr.
60385 Frankfurt (DE)
• Barthel, Thomas
63755 Alzenau (DE)
• Klasen, Claas-Jürgen, Dr.
63579 Freigericht (DE)

(54) **Fällungskieselsäure mit enger Partikelgrößenverteilung**

(57) Die Erfindung betrifft Kieselsäuren mit engen Partikelgrößenverteilungen und Verfahren zu deren Herstellung.
Die Kieselsäuren können als Mattierungsmittel oder in Elastomerenmischungen verwendet werden.

EP 1 348 669 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft feindisperse Kieselsäuren mit engen Partikelgrößenverteilungen und Verfahren zu deren Herstellung.

5 [0002] Kieselsäuren werden großtechnisch durch Fällung von Wasserglas oder durch Verbrennung von Siliziumtetrachlorid im H₂/O₂-Strom hergestellt. Die so erhaltenen Produkte weisen meist nicht die gewünschte Korngröße auf bzw. müssen noch einer Trocknung unterworfen werden. Die durch die Herstellung eingestellten Produkteigenschaften wie die spezifische Oberflächen nach BET- oder CTAB-Messung sollen durch den Trocknungs-/Mahlschritt möglichst wenig verändert werden.

10 [0003] Gängig sind zur Zerkleinerung oder Mahlung von Kieselsäuren Strahl- oder Prallmühlen und zur Trocknung Sprührockner, Etagentrockner, Drehrohrtrockner oder Düsentürme. Die Trocknung einer Kieselsäuresuspension im Düsenturm bewirkt gleichzeitig eine Partikelbildung.

15 [0004] Die Kombination der Prozessschritte a) Herstellung der Kieselsäure durch Fällung oder Verbrennung, b) Trocknung und c) Vermahlung ist - selbst wenn z. B. in einem Düsenturm b) und c) zusammenfallen - zur Herstellung von Kieselsäurepartikeln mit möglichst enger Größenverteilung nicht befriedigend, so dass häufig noch ein Sieb- oder Klassierschritt durchgeführt werden muss. Dies ist aufwendig.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Kieselsäure mit feineren und einer engeren Partikelgrößenverteilung bereitzustellen.

20 [0006] Die Partikelgrößenverteilung sollte im Idealfall eine nachträgliche Vermahlung oder Klassierung unnötig machen.

[0007] Es wurde gefunden, dass durch Trocknung einer Kieselsäuresuspension in einem Pulse Combustion Dryer Kieselsäuren mit feiner und enger Partikelgrößenverteilung erhalten werden können.

25 [0008] Zur Trocknung von Suspensionen sind Pulse Combustion Dryer (PCD) lange bekannt (US 4 819 873, US 4 941 820, US 4 708 159). Die Verwendung eines PCD zur Trocknung von Kieselsäuresuspensionen ist nicht beschrieben. Der über eine Trocknung hinausgehende Effekt der engen Partikelgrößenverteilung ist ebenfalls nicht beschrieben und war daher auch nicht zu erwarten.

Pulse Combustion Dryer**30 Grundlagen der verwendeten Trocknungstechnologie**

[0009] Beim Pulse Combustion Dryer (PCD) handelt es sich um eine Anlage zur konvektiven Trocknung von Suspensionen. Wesentlich für diese Technologie ist in erster Linie der Erdgasbrenner, der einen pulsierenden Heißgasstrom erzeugt und dabei thermische und mechanische Energie freisetzt, die zur Zerstäubung und Trocknung der Trocknerspeise genutzt wird.

35 [0010] Der nach dem Prinzip des Helmholtz-Resonators bei einer Zündfrequenz von etwa 100 Hz arbeitende Pulsationsbrenner erlaubt die Dispergierung der Trocknerspeise ohne mechanisch bewegte Teile (Rotationzerstäuber) oder Düsen. Dadurch bleibt die Produktbeanspruchung (Scherung) gering. Zusätzlich ergibt sich ein geringer Wartungsaufwand für die Zerstäubungseinheit und eine hohe Zuverlässigkeit.

40 [0011] Durch die hohe Brennraumbelastung und die niedrigen Gasströme, sowie die sehr schnelle Trocknung der Partikel, ergibt sich eine vergleichsweise geringe Baugröße.

[0012] Durch die turbulente Strömung wird gegenüber einer stationären Verbrennung ein verbesserter Wärme- und Stoffübergang erzielt.

45 [0013] Vorteilhaft ist die relativ einfache und kostengünstige Möglichkeit, diese Technologie in vorhandene, mit konventionellen Sprührocknern ausgestattete, Anlagen zu integrieren.

[0014] Die Figur 1 zeigt einen typischen Aufbau einer PCD-Anlage; die Hauptkomponenten und deren Funktion sind nachfolgend aufgeführt:

Element	Funktion
Brenner	Erzeugung eines pulsierenden Heißgasstromes zur Zerstäubung und Trocknung der Trocknerspeise
Trocknungskammer	Kühlt den Heißgasstrom durch Vermischen mit Umgebungsluft (Quenching); bestimmt in Verbindung mit dem Gasstrom die Verweilzeit der Partikel
Zuluftgebläse	Versorgt die Brennkammer mit Luft, um ein zündfähiges Erdgas/Luft-Gemisch zu erzeugen
Erdgas-verdichter	Verdichtet das Erdgas vom Netzvordruck auf das für den Brenner erforderliche Niveau

(fortgesetzt)

Element	Funktion
Feed-Pumpe	Fördert die Trocknerspeise in den Heißgasstrom und reguliert über die Fördermenge die Temperatur am Trockneraustritt
Zyklon	Scheidet den Feststoff aus dem Gasstrom ab (Teilabscheider); kann umgangen werden
Filter	Scheidet den Feststoff aus dem Gasstrom ab (Absolutabscheider)
Abluftgebläse	Bestimmt den Gasstrom

[0015] Im Brenner wird über ein schnell rotierendes Luftansaugventil Frischluft angesaugt. Getrennt davon erfolgt die Zufuhr von Erdgas direkt in die Brennkammer, wo das Gas-Luft-Gemisch gezündet wird, aber keine stationäre Flamme entsteht. Da das Luftansaugventil im Augenblick der Zündung geschlossen ist, breitet sich die entstehende Druckwelle über die sog. Tailpipe nach unten in die Trockenkammer aus. Die Suspension wird unterhalb der Brennkammer am Ende der Tailpipe nahezu drucklos in die Zerstäubungszone getropft. Dies geschieht mit einem wassergekühlten Doppelmantelrohr axialsymmetrisch in den pulsierenden Heißgasstrom und somit ohne mechanisch bewegte Bauteile.

[0016] Um unterschiedliche Betriebszustände hinsichtlich Temperatur und Gasdurchsatz einzustellen, kann der Trockner mit verschiedenen Gas- und Flüssigkeitsdüsen ausgerüstet werden. Zusätzlich läßt sich die Menge der in die Trockenkammer eingesaugten Umgebungsluft durch Variation des sog. Luftrings regulieren. Die Anordnung dieser Elemente ist in Figur 2 dargestellt.

[0017] Die Auswahl richtet sich in erster Linie nach dem Durchsatz, berücksichtigt werden müssen aber auch die Suspensions- und Feststoffeigenschaften. Durch Wechsel der Gasdüse verschiebt sich die Resonanzfrequenz des Brenners. Dies muß durch die Drehzahl des Luftventils ausgeglichen werden.

[0018] Der Anlagenbetrieb wird überwiegend durch zwei Temperaturen charakterisiert und kontrolliert. Zum einen wird über den Erdgasstrom die Heißgastemperatur am Eintritt der Trockenkammer eingestellt, zum anderen reguliert die Speisepumpe durch den Feed-Strom die Temperatur am Austritt der Kammer. Weitere Einflußmöglichkeiten auf den Betriebszustand ergeben sich aus der folgenden Aufstellung:

Parameter	Einfluß
Öffnungsquerschnitt für Verdüngungsluft	Einstellung der Heißgastemperatur
Massenstrom der Trocknerspeise	Einstellung der Gasaustrittstemperatur
Drehzahl des Luftansaugventiles	Beeinflussung des Resonanz-Zustandes
Öffnungsquerschnitt des Erdgasventiles	Einstellung der Heißgastemperatur
Volumenstrom der Bypass-Luft (Quench-Luft)	Trocknungstemperatur Amplitude der Druckwellen (Zerstäubungswirkung)

Modifikation der Heißgasströmung

[0019] Ein Vorteug des PCD ist die sehr kurze Kontaktzeit zwischen Heißgas und Produkt. Um die Kontaktzeit für empfindliche Trocknungsgüter noch weiter zu senken, ist der Einbau eines sogenannten Drallkörpers möglich. Dieser versetzt den in die Trocknungskammer eintretenden Luftstrom in eine rotierende Bewegung, die den Feststoff unmittelbar aus der heißen Kernzone herausträgt. Eine Skizze des Drallkörpers ist in Figur 3 dargestellt.

Partikelgröße

[0020] Die Trocknung im PCD beeinflußt die durch Fällung oder Verbrennung (pyrogener Kieselsäure) eingestellte Partikelgröße der Kieselsäure nicht wesentlich. Die Verteilung ist jedoch deutlich enger als bei sprühgetrocknetem oder gemahlenem Pulver.

Partikelform

[0021] Im direkten Vergleich mit sprühgetrocknetem Produkt und noch klarer gegenüber vermahlemem Pulver, ist bei PCD-getrockneten Produkten die gleichmäßige, kugelige Partikelform zu erkennen. Die Partikelloberfläche ist glat-

ter als bei Vergleichsprodukten und weißt kaum Unregelmäßigkeiten auf. Hinweise auf die Entstehung von Hohlkugeln wurden nicht gefunden, d. h. die erfundungsgemäßen Kieselsäuren weisen weitgehend eine massive Partikelform auf. Die Bildung von größeren Agglomeraten wurde nicht beobachtet.

5 Anwendungstechnische Eigenschaften

[0022] Bei den Produkteigenschaften Spezifische Oberfläche (BET), DBP-Aufnahme, Stampfdichte, Siebrückstand und Restfeuchte erreicht das PCD-Produkt die Spezifikation der konventionell hergestellten Produkte. Die Verwendung eines PCD zur Herstellung von Kieselsäurepartikeln hat bemerkenswerte Vorteile gegenüber anderen Trocknungsme-
10 thoden.

[0023] Die Kieselsäuren gemäß der Erfindung werden an sich in üblicher Weise durch Fällung von Wasserglas mit Schwefelsäure hergestellt, wobei die gesamte Breite der möglichen Fällungsvarianten zum Einsatz kommen kann, wie z. B. in EP 0 078 909, US 4 094 771 oder US 6 013 234 beschrieben.

[0024] In Anschluß an eine solche Fällung kann der Feststoff abfiltriert und der Filterkuchen - ggf. unter Säurezusatz 15 redispergiert - und anschließend sprühgetrocknet werden. Sprühgetrocknete Fällungskieselsäuren sind bekannt und z. B. unter dem Namen Sipemat® im Handel.

[0025] Ein ähnliches Verfahren wird in US 601 32 34 offenbart. Hier wird eine Kieselsäuresuspension mit einem pH > 4 und einem Feststoffanteil über 18 Gew.-% zu Partikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser über 150 µm und einer BET-Oberfläche von 100 bis 350 m²/g sprühgetrocknet.

20 Die Sprühgetrocknung liefert zwar kugelförmige Partikel, jedoch ist die Größenverteilung nicht betriedigend eng.

[0026] Die Partikelgrößenverteilung kann durch Laserbeugung bestimmt werden. Hier werden die Größe der Partikel bestimmt, die 5, 50 und 95 % des Volumens ausmachen.

[0027] Gegenstand der Erfindung sind Kieselsäuren, die durch folgende physikalisch- chemische Stoffdaten gekenn-
25 zeichnet sind:

BET-Oberfläche (DIN 66131)	m ² /g	100 - 700
DBP-Absorption (DIN 53601, bezogen auf getrocknete Substanz)	g/100 g	100 - 500
Stampfdichte (ISO 787-11)	g/l	100 - 250
ALPINE-Siebrückstand > 63µ (ISO 8130-1)	%	< 5
Partikelgrößen (Volumensummenverteilung)	d ₉₅	< 40 µm
	d ₅₀	< 20 µm
	d ₅	< 10 µm

35 [0028] Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure mit einer feinen und engen Partikelgrößenverteilung, wobei die Partikelgrößenverteilung (Volumensummenverteilung)

$$d_5 < 10 \mu\text{m}$$

40

$$d_{50} < 20 \mu\text{m}$$

45

$$d_{95} < 40 \mu\text{m}$$

durch Trocknung einer Kieselsäuresuspension in einem Pulse Combustion Dryer eingestellt wird.

[0029] In besonderen Ausführungsformen der Erfindung können die Werte der BET-Oberfläche zwischen 150 und 50 600, bevorzugt zwischen 200 und 400 m²/g liegen.

Weiterhin kann die DBP-Absorption zwischen 150 und 400, bevorzugt zwischen 200 und 400 g/l liegen.

[0030] Die Kieselsäuren gemäß der Erfindung bzw. dem Verfahren der Erfindung werden zunächst mit den üblichen Verfahren hergestellt, d. h. es können Fällungskieselsäuren oder pyrogene Kieselsäuren verwendet werden.

[0031] Diese werden in eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 25 Gew.-% mit Wasser, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Säuren, verflüssigt. Für Feststoffgehalt über 18 Gew.-% sollte der pH unter 4, bevorzugt zwischen 2 und 4, liegen. Die so erhaltene Suspension wird mittels einem Pulse Combustion Dryer (PCD) bei Temperaturen von 400 bis 800, bevorzugt 650 bis 750 °C getrocknet.

[0032] Die Figuren 4 bis 10 zeigen mit PCD-Verfahren getrocknete Kieselsäuren.

[0033] Man kann gut erkennen, daß die meisten Partikeln kugelförmig sind und eine relativ glatte Oberfläche besit-

zen. Da keine schalenförmigen Bruchstücke von Partikeln gefunden wurden, kann man vermuten, daß alle Partikeln massiv sind. Sehr feine Partikeln sind nur selten zu finden, da diese zu einem großen Anteil den Produktzyklon passieren und erst im Filter vom Gasstrom abgetrennt werden. Massenmäßig ist bei den gewählten Einstellungen das im Filter gesammelte Produkt zu vernachlässigen.

5 [0034] Weiterhin kann die erfindungsgemäße Kieselsäure eine hohe Dispergierbarkeit aufweisen.

[0035] Zur Erzielung z. B. eines guten Wertebildes in einer Elastomerenmischung ist die Dispersion der Fällungskieselsäure in der Matrix, dem Elastomeren, von entscheidender Bedeutung. Es hat sich gezeigt, dass der wk-Koeffizient ein Maß für die Dispergierbarkeit einer Fällungskieselsäure ist. Der wk-Koeffizient wird wie folgt bestimmt:

10 [0036] Die Messung beruht auf dem Prinzip der Laserbeugung. Dabei wird mit einem CILAS-Granulometer 1064 L gemessen. Zur Bestimmung werden 1,3 g der Fällungskieselsäure mit 25 ml Wasser überführt und 4,5 Minuten mit Ultraschall bei 100 W (90 % gepulst) behandelt. Danach wird die Lösung in die Meßzelle überführt und eine weitere Minute mit Ultraschall behandelt. Die Detektion mit Hilfe zweier sich in einem unterschiedlichen Winkel zur Probe befindlichen Laserdioden erfolgt während der Ultraschallbehandlung. Nach dem Prinzip der Lichtbeugung werden die Laserstrahlen gebeugt. Das entstehende Beugungsbild wird rechnergestützt ausgewertet. Die Methode ermöglicht es,

15 über einen weiten Meßbereich (ca. 40 nm - 500 µm) die Partikelgrößenverteilung zu bestimmen.

[0037] Ein wesentlicher Punkt hierbei ist, dass der Energieeintrag durch Ultraschall eine Simulation des Energieeintrags durch mechanische Kräfte in den Knetem der Reifenindustrie, d. h. für eine Elastomerenanwendung darstellt.

20 [0038] Die Kurven zeigen im Bereich um 1,0 - 100 µm ein erstes Maximum in der Partikelgrößenverteilung und im Bereich < 1,0 µm ein weiteres Maximum. Der Peak im Bereich 1,0 - 100 µm gibt den Anteil an unzerkleinerten Kieselsäurepartikel nach der Ultraschallbehandlung an. Diese recht groben Partikel werden in den Kautschukmischungen schlecht dispergiert. Der zweite Peak mit deutlich kleineren Partikelgrößen (< 1,0 µm) gibt denjenigen Teil an Partikeln der Kieselsäure, der während der Ultraschallbehandlung zerkleinert worden ist, an. Diese sehr kleinen Partikel werden in Elastomerenmischungen ausgezeichnet dispergiert.

25 [0039] Der wk-Koeffizient ist nun das Verhältnis der Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B), deren Maximum im Bereich 1,0 - 100 µm liegt, zur Peakhöhe der abgebauten Partikel (A), deren Maximum im Bereich < 1,0 mm liegt.

[0040] Die Zusammenhänge veranschaulicht die Grafik gemäß Figur 11. In der Figur 11 bedeuten:

$$wk = \frac{\text{Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B)}}{\text{Peakhöhe der abgebauten Partikel (A)}}$$

30

A' = Bereich von 0 bis y 1,0 µm

B' = Bereich 1,0 µm - 100 µm.

35 a) Der wk-Koeffizient ist damit ein Maß für die "Abbaubarkeit" (=Dispergierbarkeit) der Fällungskieselsäure. Es gilt: Eine Fällungskieselsäure ist umso leichter dispergierbar, je kleiner der wk-Koeffizient ist und je mehr Partikel bei der Einarbeitung in ein Elastomer abgebaut werden.

40 b) Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren haben wk-Koeffizienten < 3,4. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der nicht abbaubaren Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich 1,0 - 100 µm. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der abgebauten Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich < 1,0 µm.

c) Bekannte Fällungskieselsäuren haben meist deutlich höhere wk-Koeffizienten und andere Maxima in den Partikelgrößenverteilungen gemessen mit dem CILAS-Granulometer 1064 L und sind somit schlechter dispergierbar.

45 [0041] Es ist möglich, dass die erfindungsgemäßen Kieselsäuren eine organische oder hydrophobe Beschichtung aufweisen. Dies kann durch Behandeln mit einer Wachsemulsion ermöglicht werden. Typisch sind Kohlenstoffanteile der so behandelten Kieselsäuren von 5 Gew.-%.

[0042] Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, insbesondere solche mit organischer Beschichtung oder Hydrophobierung können als Mattierungsmittel für Lacke verwendet werden.

50 [0043] Die Qualität eines Mattierungsmittels wird über den Reflektometerwert, Grindometerwert, die Teilgrößen und -Verteilung und den Grobkornanteil (Stippenanteil) bestimmt. Häufig müssen Kieselsäuren für Mattierungsmittel nachvermahlen und/oder klassiert werden.

[0044] Das erfindungsgemäße Produkt zeigt im Vergleich zum Standard deutlich verbesserte Mattierungseigenschaften (60°-Reflektometerwert: 20 im Vergleich zum Standard: 27). Die verbesserte Mattierungswirkung kann auf das gröbere Kornspektrum der PCD-Produkte ($d_{50} = 8 \mu\text{m}$, Grindometer = $39 \pm 2 \mu\text{m}$) im Vergleich zum Standard ($d_{50} = 6 \mu\text{m}$, Grindometer = $28 \pm 3 \mu\text{m}$) zurückgeführt werden.

[0045] Durch die optionale Sichtung der erfindungsgemäßen Produkte konnten die Grindometerwerte und Stippengehalte der erfindungsgemäßen Kieselsäuren weiter verbessert werden.

[0046] Die in der Fällung eingestellten mattierungsrelevanten Eigenschaften konnten mit dem PCD in besonderem

Maße erhalten werden. Die Technologie ist somit zur Trocknung von feindispersen Kieselsäuresuspensionen besonders geeignet.

[0047] Neben einer Beschichtung mit organischen Komponenten können die Kieselsäuren vor der Trocknung hydrophobiert werden. Hier eignen sich besonders Organosilanverbindungen wie z. B. Dimethylsilan oder Silikonöle.

5 [0048] Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können weiterhin als Füllstoff in Elastomerenmischungen, z. B. für Reifen verwendet werden. Hier ist die hohe Dispergierbarkeit besonders wichtig, da sich die Kieselsäuren schnell und homogen in der Mischung verteilen müssen.

[0049] Die Dispergierbarkeit wird - wie beschrieben - über den wk-Koeffizienten bestimmt. Erfindungsgemäße Kieselsäuren besitzen wk-Koeffizienten von kleiner 3.4 bevorzugt kleiner 2.

10 [0050] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Elastomerenmischungen wie Reifen, die die erfindungsgemäßen Kieselsäuren bzw. erfindungsgemäß hergestellten Kieselsäuren enthalten.

[0051] Die weiteren Produkteigenschaften der Kieselsäuren sind weitgehend durch die Trocknungstemperatur bestimmt und können gegebenenfalls durch Veränderungen der Ausgangstemperatur des PCD verändert werden. Diese Temperaturen liegen zwischen 100 und 130 °C.

15 [0052] Die pH-Werte der Kieselsäuren werden durch die PCD-Trocknung der Suspension kaum verändert, und durch den pH-Wert der Suspension bestimmt. Dieser pH-Wert kann z. B. durch Säuren- und/oder Basenzugabe verändert werden.

[0053] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird die Kieselsäure nach der Trocknung granuliert. Dies ist bei der Verarbeitung sehr feinteiliger Kieselsäuren zur Bindung des Staubanteils zu empfehlen. Weiterhin kann die 20 Kieselsäure klassiert werden, um Fein- oder Grobanteile weiter zu reduzieren. Dies kann durch handelsübliche Klassiersiebe erfolgen.

[0054] Es ist auch möglich, mittels des in Fig. 1 skizzierten Aufbaus einer PCD-Anlage eine grobe Klassierung der Kieselsäure vorzunehmen.

25 [0055] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das getrocknete Produkt aus der Trockenkammer durch ein Zyklon und einen Filter gesammelt. Im Zyklon finden sich die größeren Partikel mit den bereits genannten Mediumwerten.

[0056] Die im Filter gesammelten Kieselsäurepartikel sind kleiner und weisen eine Partikelverteilung mit $d_{95} = < 40$, $d_{50} < 50$ und $d_5 < 5 \mu\text{m}$ auf.

30 [0057] Wie in den Figuren 1 und 2 gezeigt, kann das Verfahren auch mit einer Kühlung des Produktstroms durchgeführt werden. Der PCD kann daher neben der Gasdüse und dem Drallkörper über eine Zufuhr von Luft ("Luftring", "compressed air") oder Wasser ("cooling water") verfügen.

Beispiele:

35 1. Einleitung

[0058] Mattierungsmittel auf Basis gefällter Kieselsäuren werden nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt, in denen jeweils die gewünschten Produkteigenschaften determiniert werden. Eine wichtige anwendungstechnische Größe ist der Grindometerwert, der in der Regel durch eine Vermahlung/Sichtung des getrockneten Produktes eingestellt 40 wird. Als Trocknungsverfahren kommen die Langzeittrocknung mittels Etagentrockner und die Kurzeittrocknung mittels Sprühtröckner zum Einsatz.

2. Versuchsaufbau gemäß Figur 1

45 [0059] Beim eingesetzten PCD handelt es sich um eine Anlage zur konvektiven Trocknung von Suspensionen. Wesentlich für diese Technologie ist in erster Linie der Erdgasbrenner, der einen pulsierenden Heißgasstrom erzeugt und dabei thermische und mechanische Energie freisetzt, die zur Zerstäubung und Trocknung der Trocknerspeise genutzt wird. Der nach dem Prinzip des Helmholtz-Resonators bei einer Zündfrequenz von etwa 100 Hz arbeitende Pulsationsbrenner erlaubt die Dispergierung der Trocknerspeise ohne mechanisch bewegte Teile (Rotationzerstäuber) oder 50 Düsen. Das feine Tröpfchenspektrum wird durch die hohe Frequenz der Druckwellen generiert.

3. Versuchsdurchführung

55 [0060] Als Speise für den PCD wurde eine Suspension einer gemäß EP 0 901 986 hergestellten Fällungskieselsäure eingesetzt. Dazu wurde ein entsprechender Filterkuchen durch Zusatz von Wasser verflüssigt. Als Versuchsparameter wurden die Feststoffkonzentration (4 - 12 %), die Heißgastemperatur (750 und 450 °C) und die Austrittstemperatur des Trockners (105 und 125 °C) variiert. Als zusätzlicher Parameter wurde in einer zweiten Kampagne (im Hinblick auf eine Kornzerkleinerung und damit Variation des Grindometerwertes) die Suspension mittels Hochleistungs-Disper-

giergeräten unterschiedliche Zeiträume geschert. Die unter den o. g. Bedingungen erzeugten Pulver wurden anschließend bezüglich verschiedener Produkteigenschaften insbesondere Partikelgrößen und lacktechnischen Eigenschaften analysiert. Die Partikelgrößenverteilungen wurden mit Laserbeugung (CILAS, 60 sec. Ultraschall) gemessen. Der Grindometerwert wurde dreifach im Schwarzlack bestimmt und der Mittelwert berechnet (Standardabweichung < 5 µm).

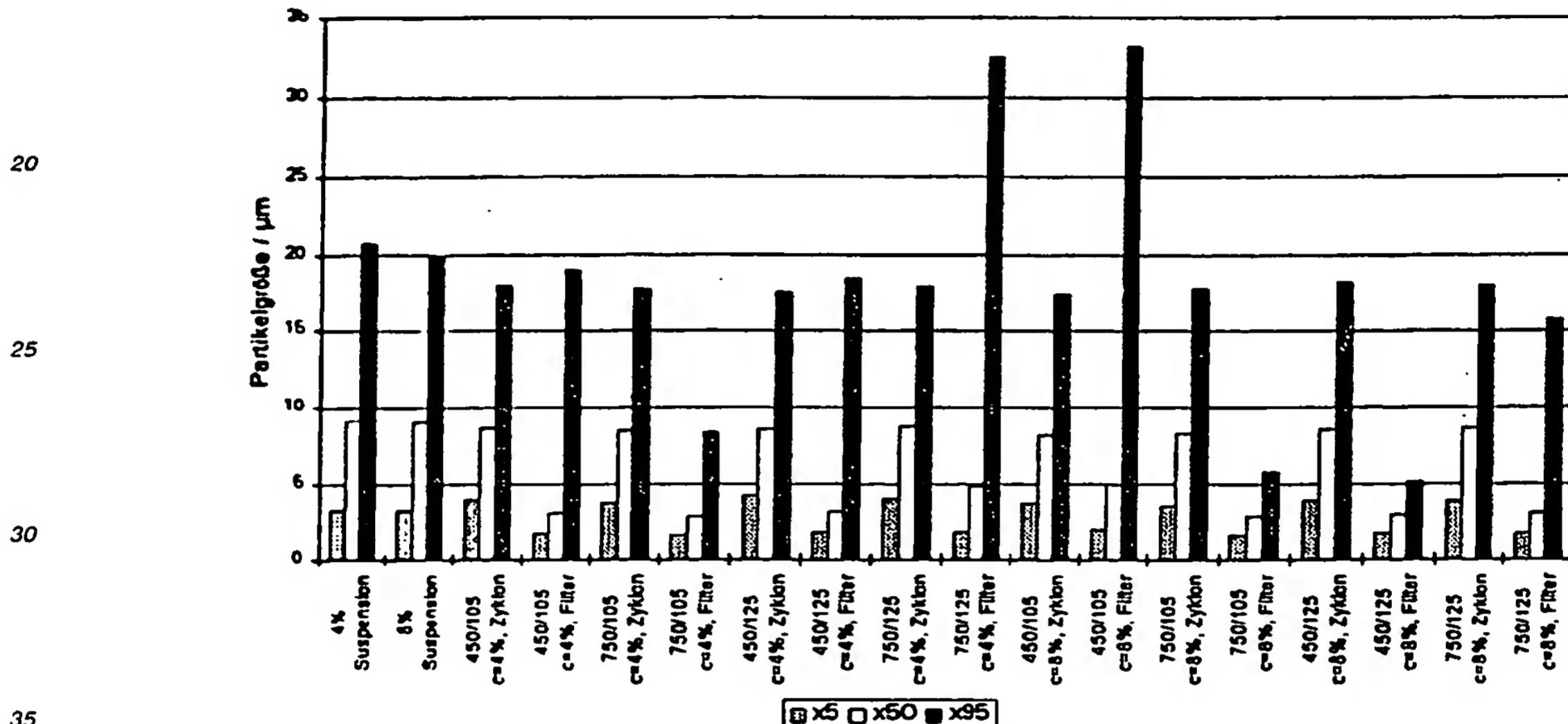
5

4. Versuchsergebnisse

4.1 Vergleich Sprühtrocknung-PCD

10 [0061] Als Zielgrößen werden hier nur die Partikelgrößen des produzierten Pulvers diskutiert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Partikelgrößenverteilungen (gemessen mit Laserbeugung) des mit PCD und dem im Sprühtrockner getrockneten Produktes nahezu identisch sind. Das bedeutet, dass das PCD-Produkt deutlich größer als das vermahlene Endprodukt gemäß EP 0 901 986 ist.

15



35

[0062] Partikelgrößen für die erfindungsgemäße Kieselsäure mit

40 - x = Partikelgröße für Mengenanteil
 - Temperaturen: Eintritt/Austritt
 - c = Feststoffkonzentration der Trocknerspeise in %,
 - Daten für Produkt aus Zykロン bzw. Filter (s. Figur 1)

45 [0063] Dies äußerst sich auch in den lacktechnischen Daten zu den Glanzwerten, die deutlich unter denen für den Standard gemäß EP 0 901 986 liegen. Der mittlere Reflektometerwert 60° liegt für die hier untersuchten 10 Versuchsprodukte bei 20 ± 2 Punkten und der mittlere Grindometerwert bei 39 ± 2 µm (Anhang 3). Das Produkt übertrifft somit die Mattierungseigenschaften von Kieselsäuren gemäß EP 0 901 986. Hier bestätigt sich, dass die Zerstäubungsme-thode des PCD ein deutlich feineres bzw. engeres Partikelspektrum erzeugt, als Sprühtrockner mit Zweistoffdüsen.

50

4.2 Gesichtete PCD-Versuchsprodukte

[0064] In einem weiteren Verfahrensschritt wurden ausgewählte PCD-Versuchsprodukte mit einem Alpine ATP 50 Labor-Sichter klassiert, um die Anteil der Stippen zu reduzieren bzw. zu eliminieren. Für die Sichtung wurden Probenmuster ausgewählt, die relativ hohe Stippengehalte und Grindometerwerte aufwiesen, um eine konservative Abschätzung für den Sichtprozess zu erhalten. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt.

[0065] Mittlere Partikelgrößen, Grindometerwert und Feingutanteile von gesichteten Fällungskieselsäuren

	Standard gemäß EP 0 901 986	Einfindungs- Kieselzsäure	V1-F	V2-F	V3-F	V4-F	V6-F	V7-F	V8-F	V9-F	V10-F
d₅₀	6,00	8,20	8,30	7,50	6,90	6,40	6,00	7,10	6,30	7,50	-
Grindometer Wert in µm	28,00	39,00	30,67	27,00	22,00	27,00	28,67	27,00	24,00	24,00	28,00
Slippen bis, in µm	-	86,67	40,00	36,67	33,67	38,67	41,33	36,00	34,33	35,33	38,67
Ausbeute bzw. Feingutanteil	-	1,00	0,99	0,99	0,92	0,64	0,52	0,98	0,92	0,95	0,89

[0066] Die Daten zeigen, dass eine deutliche Reduzierung der Stippen und der Grindometerwerte erreichbar ist. Es wurden Grindometerwerte von 22 - 31 µm bei mittleren Partikelgrößen von 6,4 - 8,3 µm erzielt. Zum Grossteil enthielten die gesichteten Produkte noch geringe Mengen an Stippen, die jedoch auf den sehr hohen Stippengehalt des Ausgangsmaterials zurückgeführt werden können. Die Feingutanteile der Sichtungen lagen in der Mehrzahl der Fälle im Bereich von 90 - 99 % und somit bei relativ hohen Ausbeuten.

[0067] Die Ergebnisse zeigen, dass durch eine nachgeschaltete, effiziente Sichtung der PCD-Produkte Stippengehalte und Grindometerwerte erreicht werden können, die für Mattierungsmittel typisch bzw. gefordert sind.

10 Patentansprüche

1. Kieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-technischen Daten:

BET-Oberfläche (DIN 66131)	m ² /g	100 - 700
DBP-Absorption (DIN 53601, bezogen auf getrocknete Substanz)	g/100 g	100 - 500
Stampfdichte (ISO 787-11)	g/l	100 - 250
ALPINE-Siebrückstand > 63µ (ISO 8130-1)	%	< 5
Partikelgrößen (Volumensummenverteilung)	d ₉₅ d ₅₀ d ₅	< 40 µm < 20 µm < 10 µm

2. Kieselsäure nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kieselsäure eine Fällungskieselsäure ist.

3. Kieselsäure nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kieselsäure eine pyrogene Kieselsäure ist.

4. Kieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kieselsäure eine organische Beschichtung aufweist.

5. Kieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kieselsäure hydrophob ist.

6. Kieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kieselsäurepartikel eine hohe Dispergierbarkeit mit einem wk-Koeffizienten von kleiner 3,4 aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung einer Kieselsäure mit einer engen Partikelgrößenverteilung,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikelgrößenverteilung (Volumensummenverteilung) mit

$$d_5 < 10 \mu\text{m}$$

$$d_{50} < 20 \mu\text{m}$$

$$d_{95} < 40 \mu\text{m}$$

durch Trocknung einer Kieselsäuresuspension in einem Pulse Combustion Dryer eingestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,
dass die Trocknungstemperatur 400 - 800 °C beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kieselsäuresuspension einen Feststoffgehalt von 5 bis 25 Gew.-% aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kieselsäure vor der Trocknung eine organische Beschichtung erhält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kieselsäure vor der Trocknung hydrophobiert wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kieselsäure eine hohe Dispergierbarkeit mit einem wk-Koeffizienten von kleiner 3.4 aufweist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kieselsäure nach der Trocknung klassiert wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Pulse Combustion Dryer einen Draillkörper für die zur Trocknung verwendete Luftströmung aufweist.

16. Verwendung der Kieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Elastomeremischungen.

17. Verwendung der Kieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Mattierungsmittel für Lacke.

18. Elastomeremischungen, enthaltend eine Kieselsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

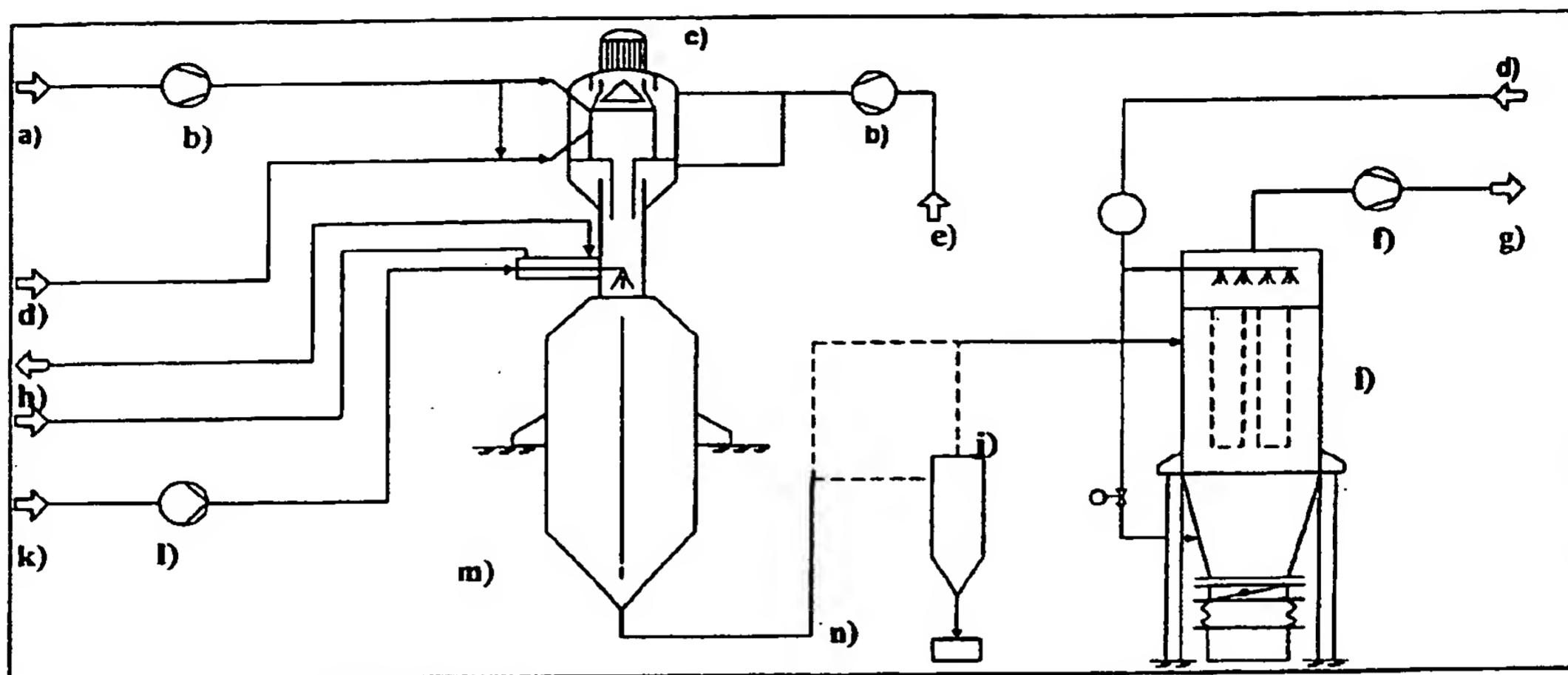
35

40

45

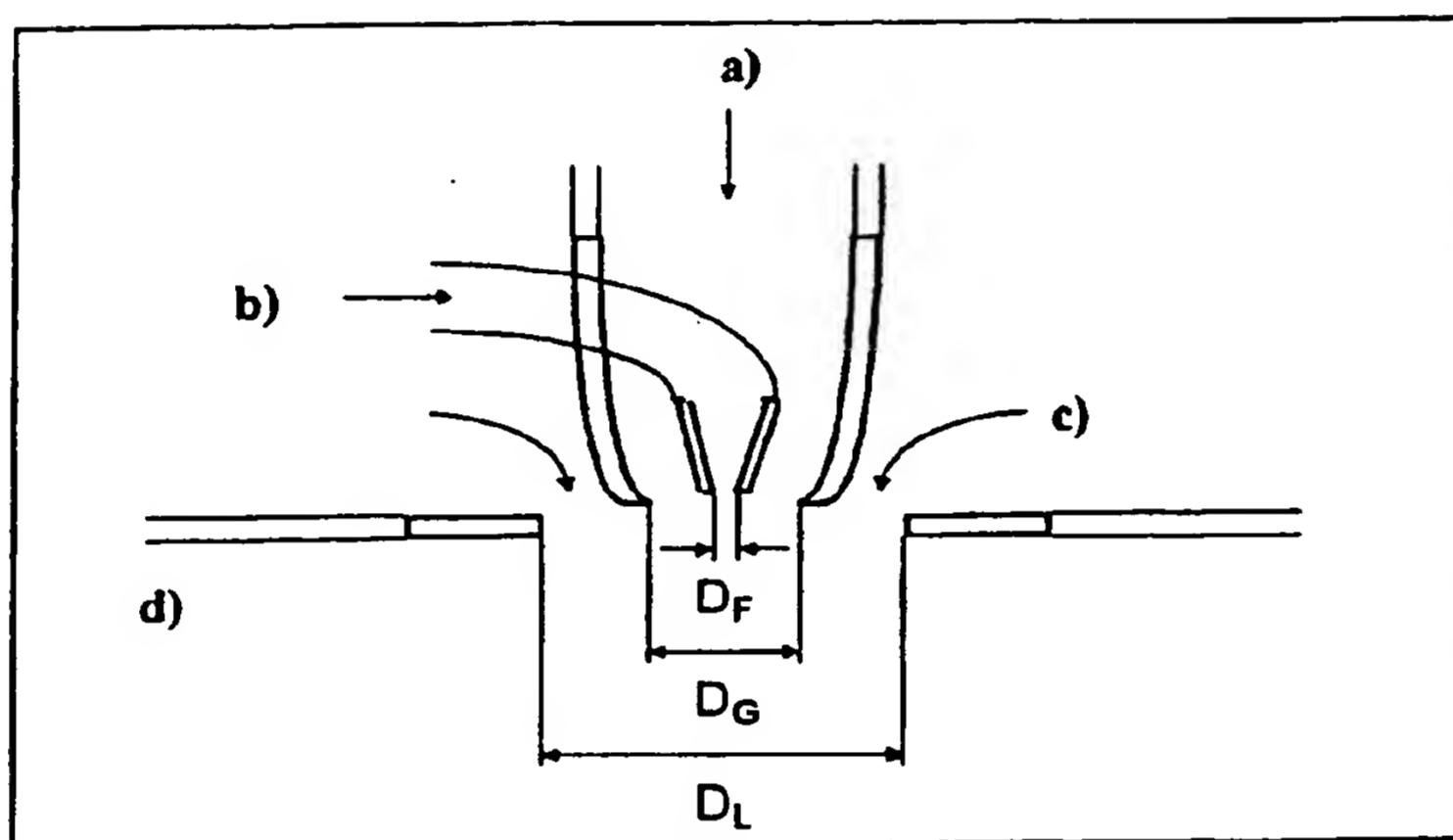
50

55



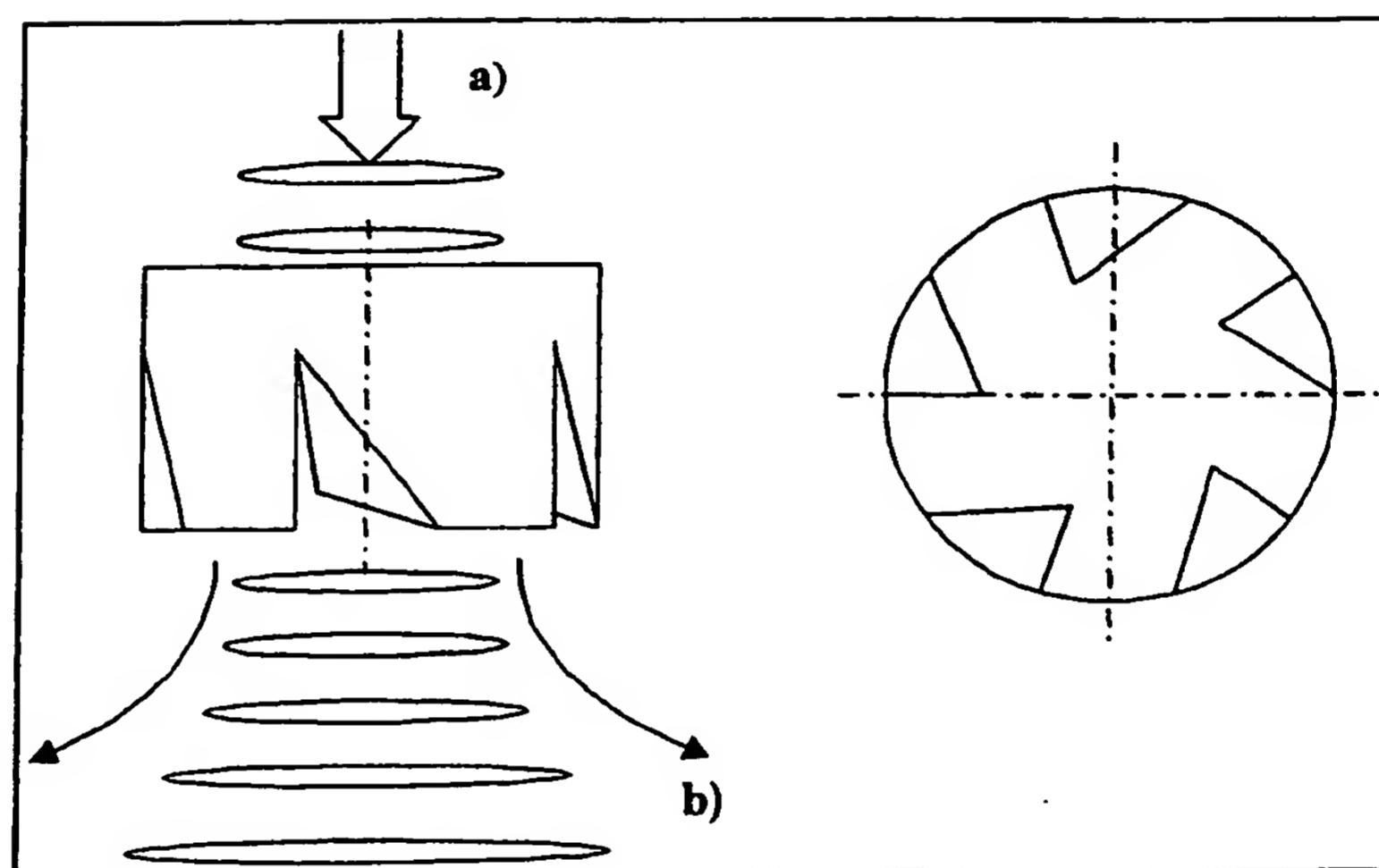
Figur 1 Schematische Darstellung des PCD mit den Hauptanlagenkomponenten

- a) natural gas
- b) blower
- c) burner
- d) compressed air
- e) ambient air
- f) exhaust blower
- g) exhaust air
- h) cooling water (in/out)
- i) filter
- j) cyclone
- k) feed liquid
- l) feed pump
- m) drying chamber
- n) product discharge



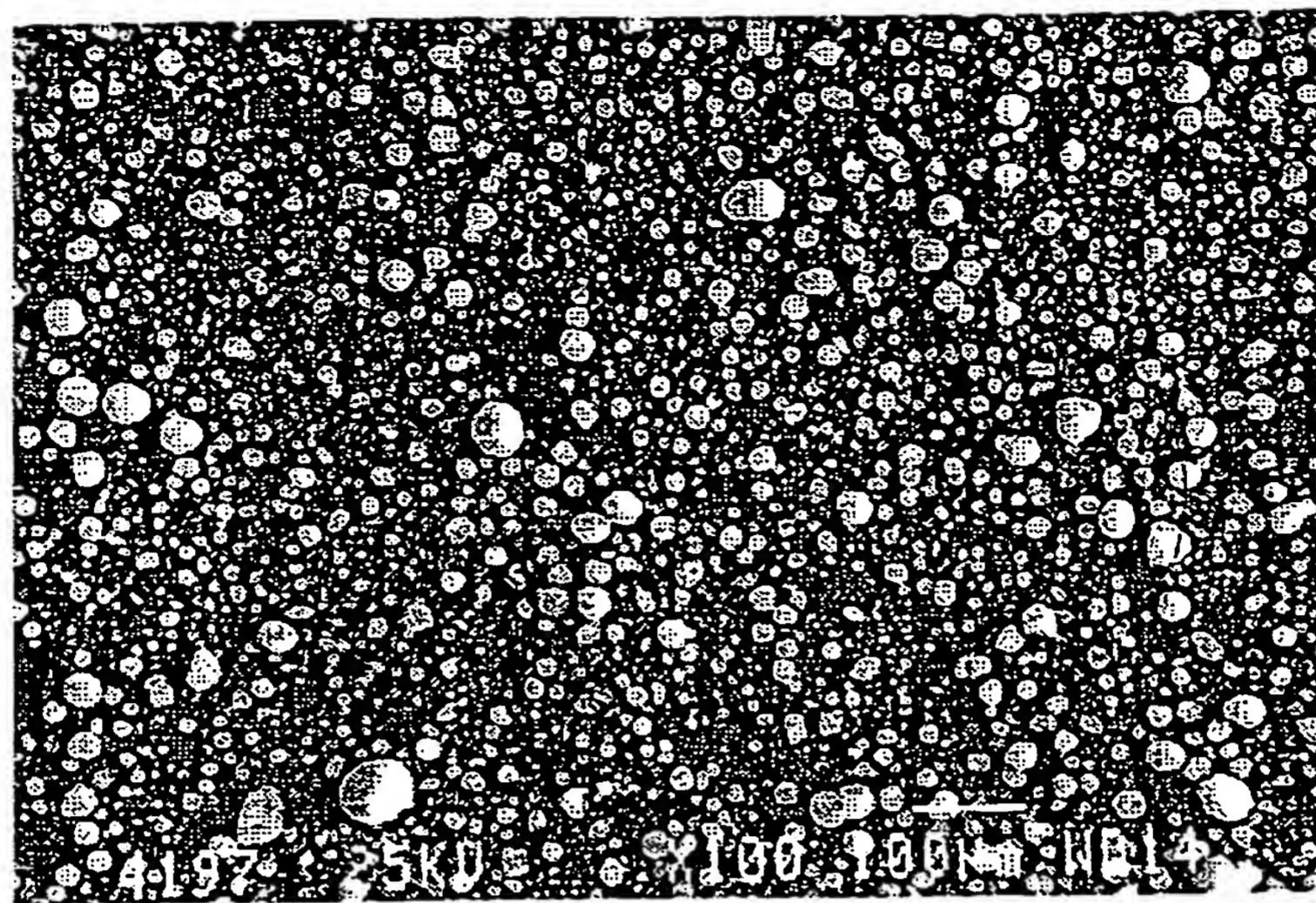
Figur 2 Anordnung der Gasdüse, der Flüssigkeitsdüse und des Luftrings in einer Versuchsanordnung

- a) Verbrennungsgas
- b) Suspension
- c) Umgebungsluft
- d) Trocknungskammer

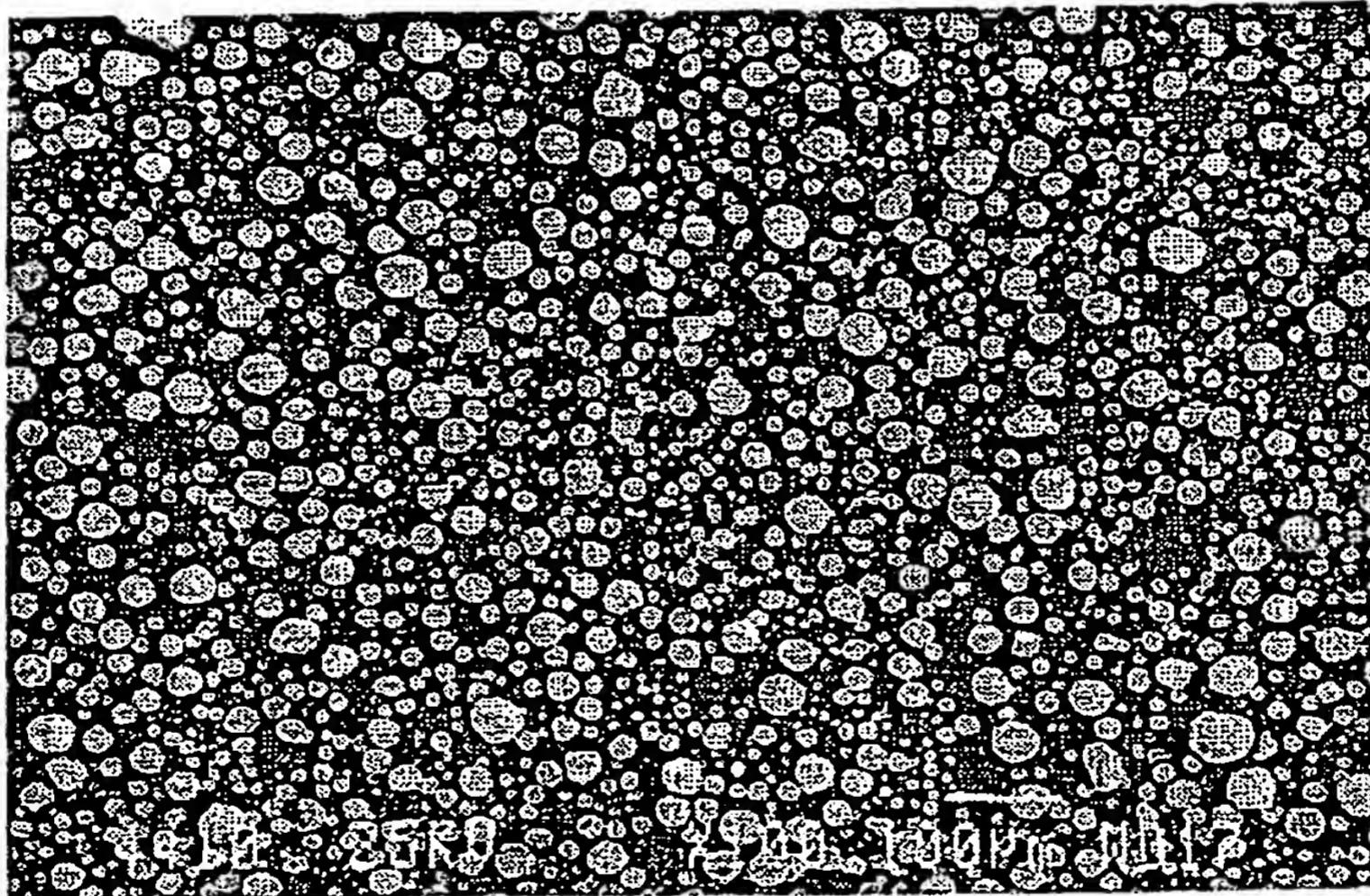


Figur 3 Prinzipskizze des Drallkörpers

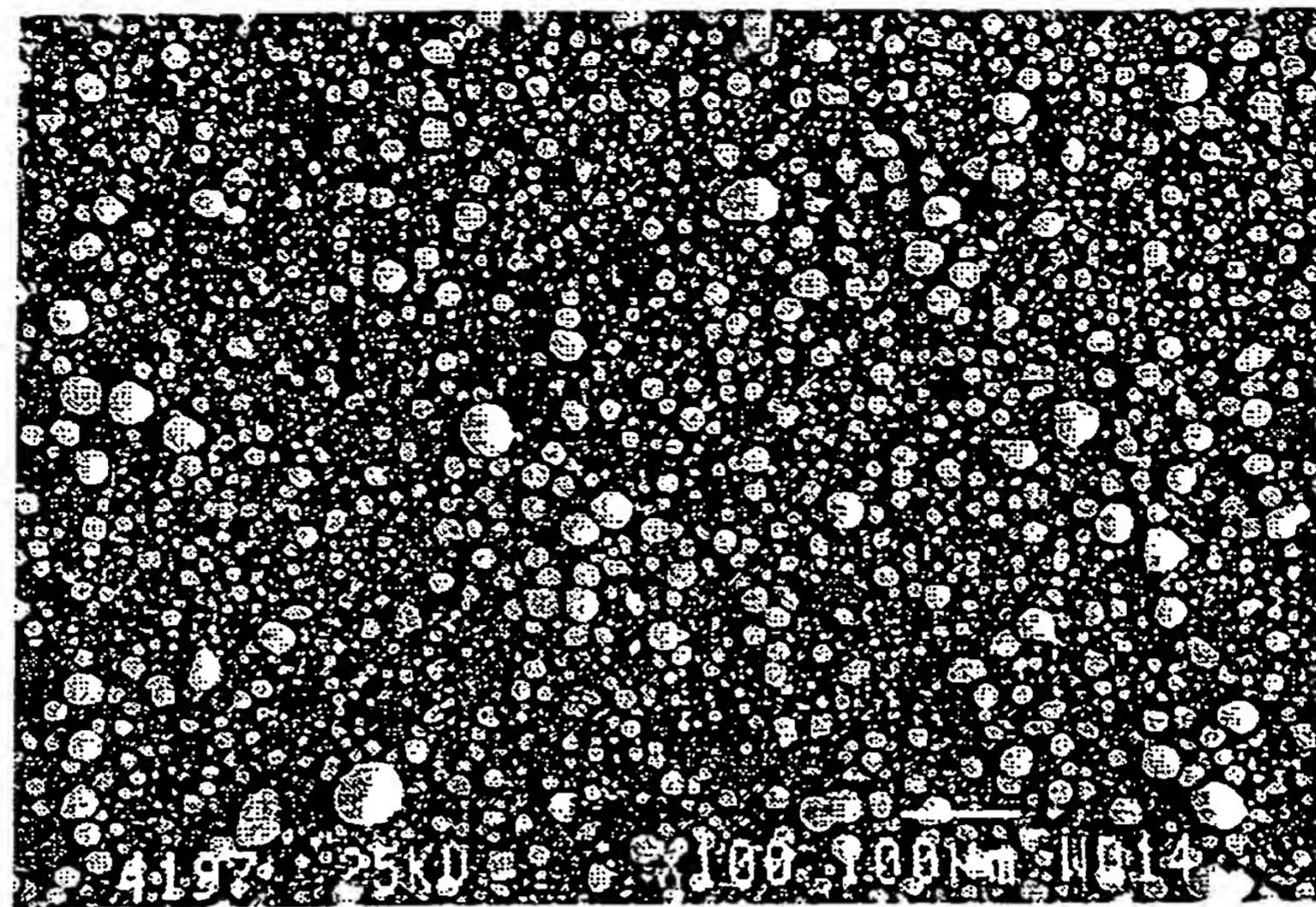
- a) Heißgasstrom
- b) Strahlaufweitung beim Eintritt in die Trockungskammer



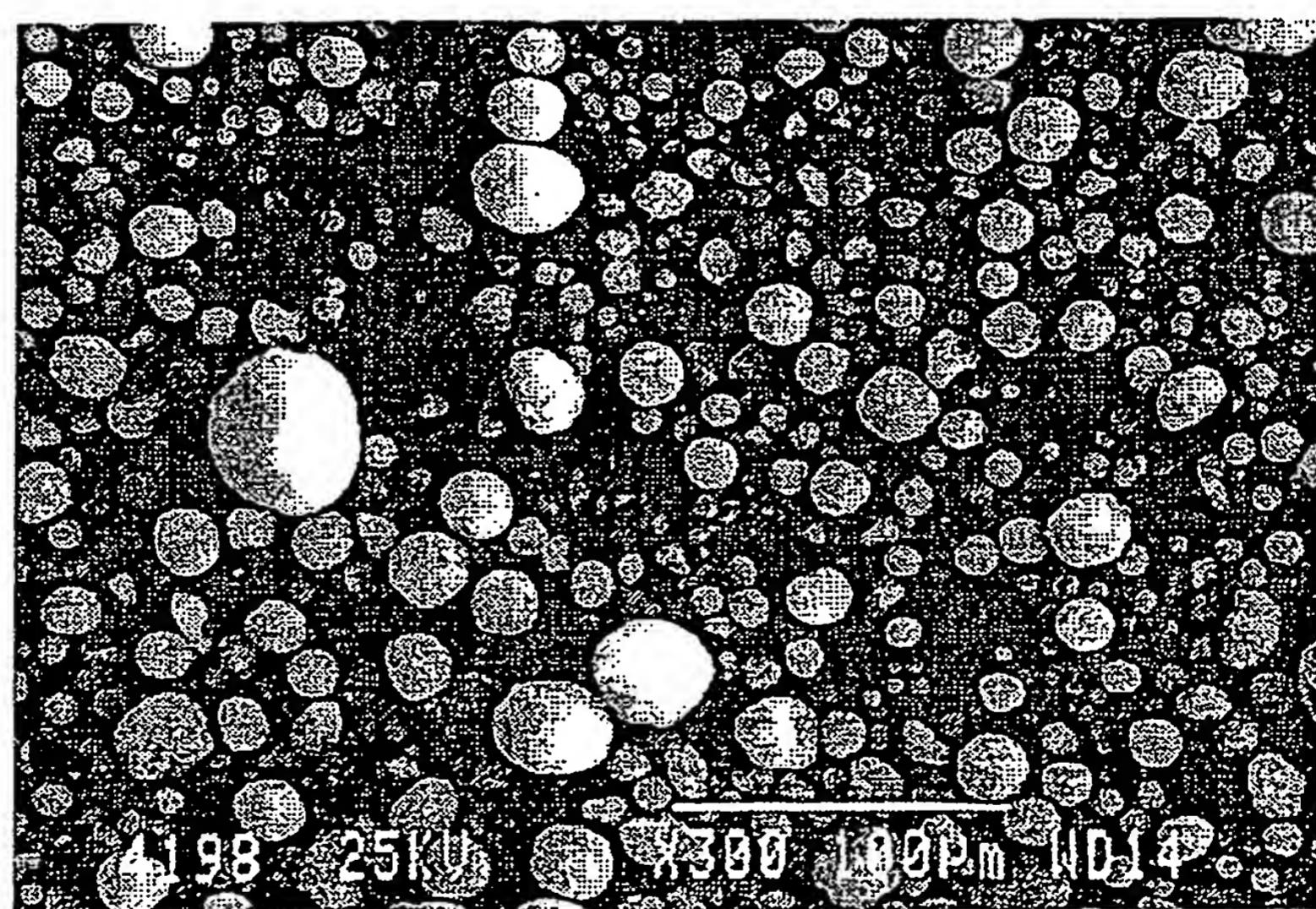
**Figur 4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gefällter Kieselsäure,
getrocknet im Pulse Combustion Dryer**



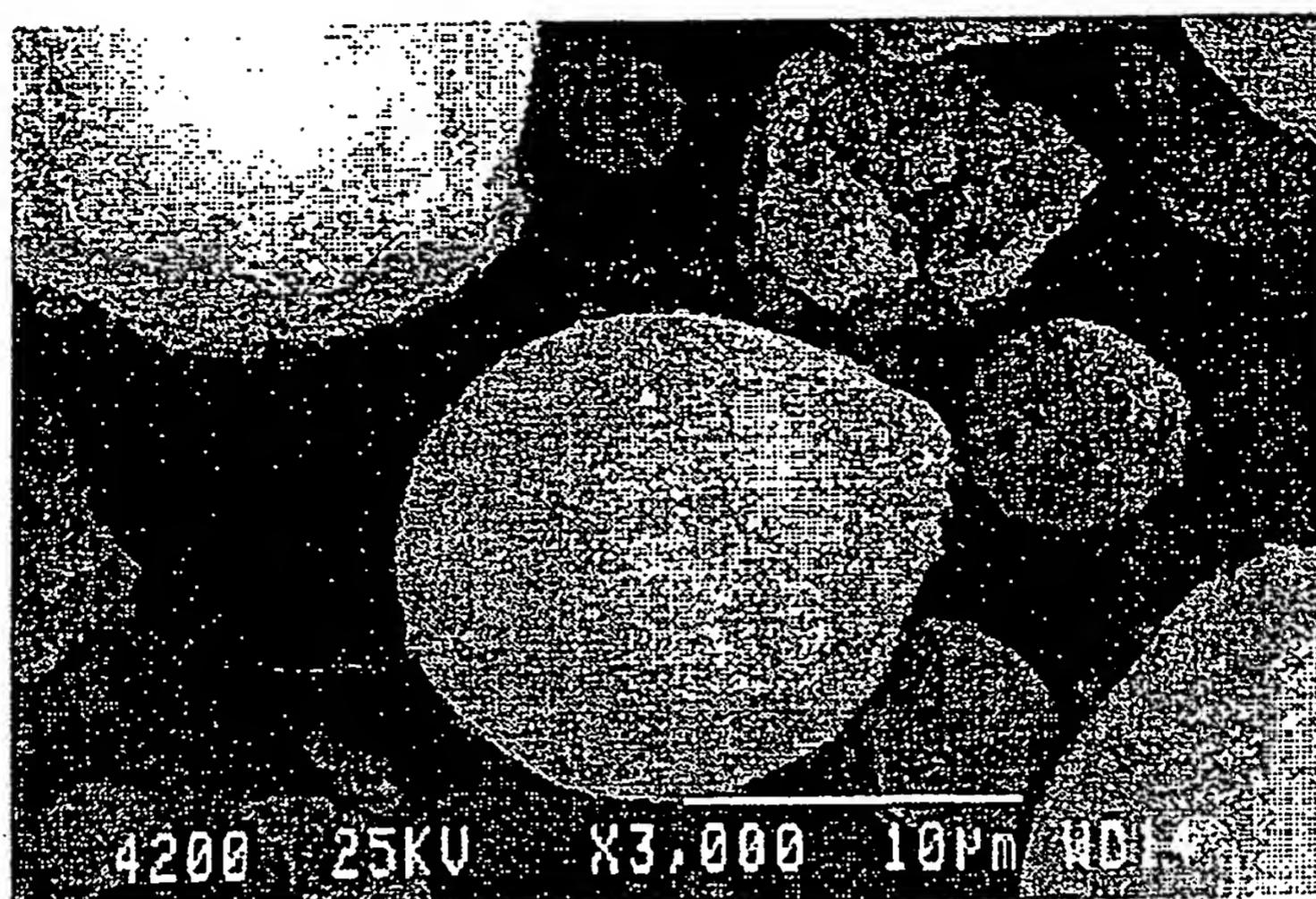
**Figur 5 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von pyrogener Kieselsäure,
getrocknet im Pulse Combustion Dryer**



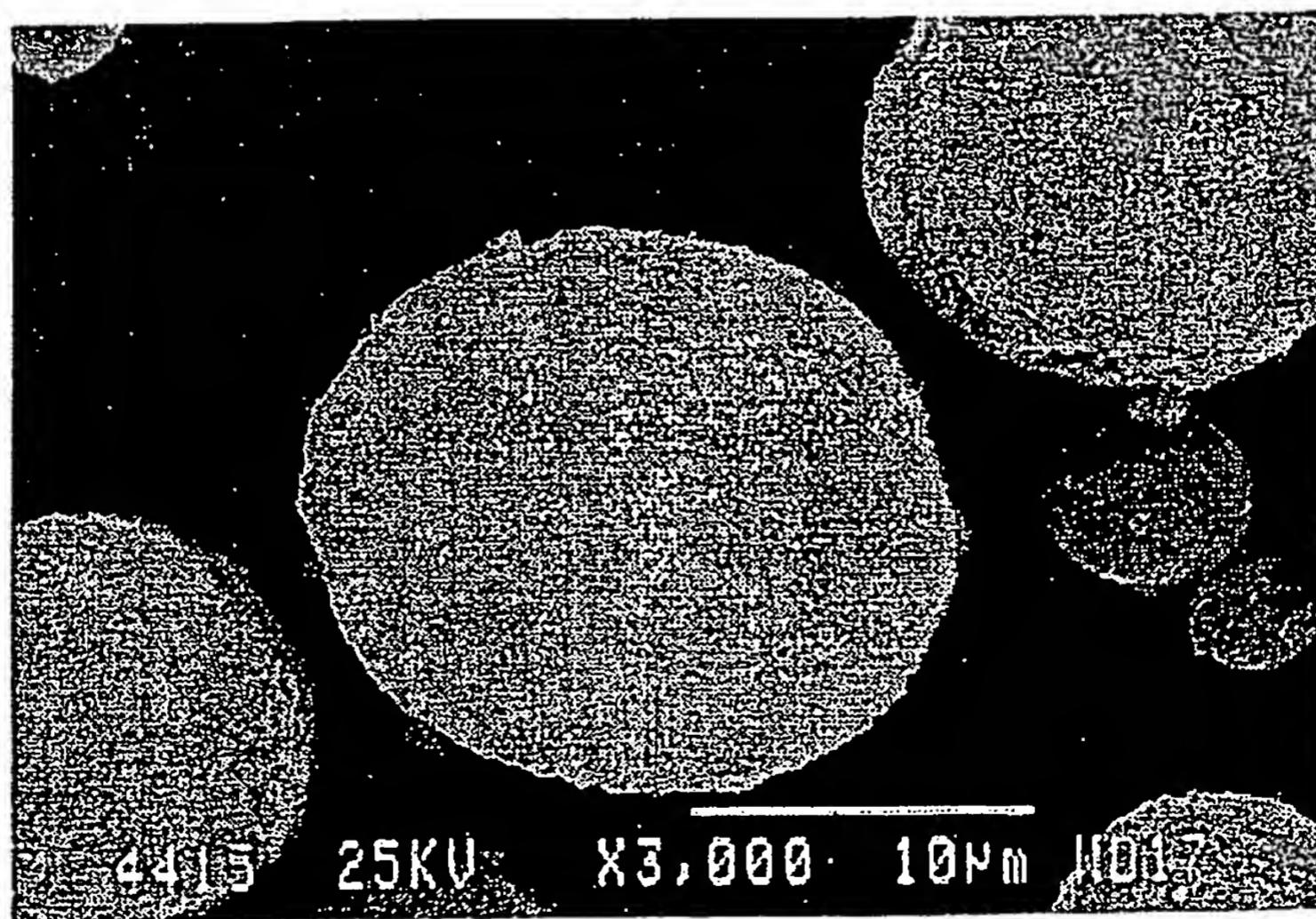
Figur 6 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gefällter Kieselsäure,
getrocknet im Pulse Combustion Dryer



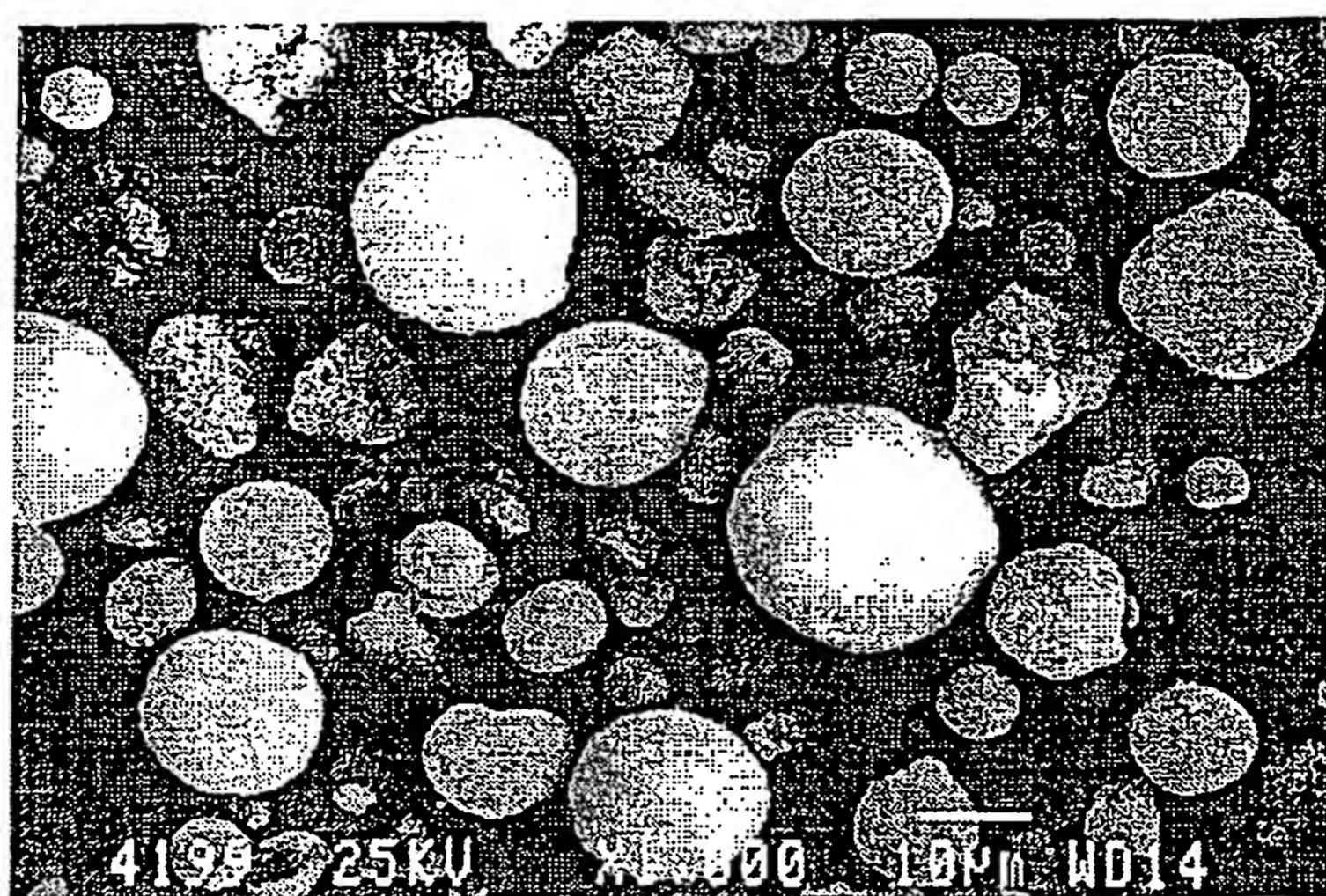
Figur 7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gefällter Kieselsäure,
getrocknet im Pulse Combustion Dryer



Figur 8 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gefällter Kieselsäure, getrocknet im Pulse Combustion Dryer



Figur 9 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von pyrogener Kieselsäure, getrocknet im Pulse Combustion Dryer



Figur 10 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gefällter Kieselsäure, getrocknet im Pulse Combustion Dryer

Ermittlung des wk-Koeffizienten

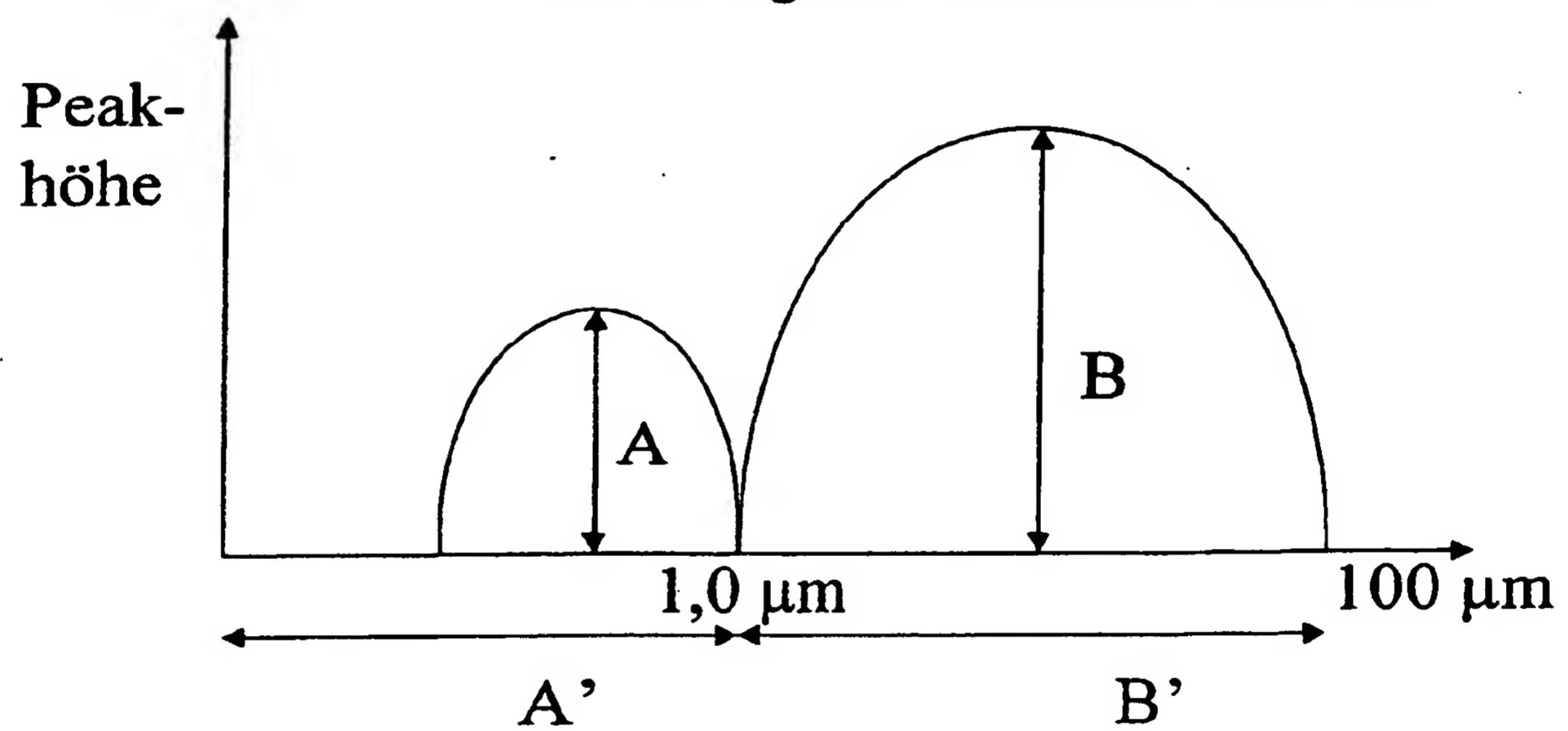


Fig. 11



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 02 00 7442

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 922 671 A (DEGUSSA) 16. Juni 1999 (1999-06-16) * Seite 3, Zeile 2 – Seite 4, Zeile 31 * * Abbildungen 1,2 *	1-6,17	C01B33/18 C01B33/193 C08K3/36 C09D7/12 F26B23/02 C09C1/30
X,D	EP 0 901 986 A (DEGUSSA) 17. März 1999 (1999-03-17) * Seite 2, Zeile 20-38 * * Seite 4, Zeile 23-58 * * Seite 5, Zeile 40 – Seite 6, Zeile 11 * * Abbildungen 1-4 *	1-6,16, 18	
Y	---	10-13	
X	ANONYMOUS: "Pulse Technology FAQ" INTERNET ARTICLE, 'Online' 2. Februar 2001 (2001-02-02), XP002212801 Gefunden im Internet: <URL: http://web.archive.org/web/20010202193400/pulsedry.com/faq.html > 'gefunden am 2002-09-05! * das ganze Dokument *	7-9,15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	US 4 941 820 A (LOCKWOOD JR HANFORD N) 17. Juli 1990 (1990-07-17) * Spalte 1, Zeile 12-28 * * Spalte 2, Zeile 37-45 * * Spalte 15, Zeile 9-20 * * Spalte 16, Zeile 3 – Spalte 17, Zeile 11 *	7-15	C01B C08K C09D F26B C09C
A	US 5 638 609 A (CHANDRAN RAVI ET AL) 17. Juni 1997 (1997-06-17) * Spalte 8, Zeile 52 – Spalte 9, Zeile 30 *	7-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	9. September 2002	Besana, S	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 7442

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

09-09-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0922671	A	16-06-1999	DE AU AU BR CN EP JP TR US US	19755287 A1 736906 B2 9707698 A 9805386 A 1231989 A 0922671 A1 11240712 A 9802589 A2 6395247 B1 6383280 B1	08-07-1999 02-08-2001 01-07-1999 07-12-1999 20-10-1999 16-06-1999 07-09-1999 21-07-1999 28-05-2002 07-05-2002
EP 0901986	A	17-03-1999	DE AT BR DE DK EP ES JP PL TR TW US	19740440 A1 212954 T 9803966 A 59803001 D1 901986 T3 0901986 A1 2141693 T1 11157826 A 328556 A1 9801831 A2 446683 B 6180076 B1	18-03-1999 15-02-2002 07-12-1999 21-03-2002 21-05-2002 17-03-1999 01-04-2000 15-06-1999 29-03-1999 21-10-1999 21-07-2001 30-01-2001
US 4941820	A	17-07-1990	US US AT AU CA CA CA CA CN CN DE DE EP JP US US US WO US ZA	4992043 A 4708159 A 129325 T 7392987 A 1297761 A1 1313124 A2 1309651 A2 1313042 A2 87102874 A ,B 1071500 A 3751565 D1 3751565 T2 0265490 A1 1500048 T 4838784 A 4819873 A 4767313 A 8706321 A1 4992039 A 8702620 A	12-02-1991 24-11-1987 15-11-1995 09-11-1987 24-03-1992 26-01-1993 03-11-1992 26-01-1993 30-03-1988 28-04-1993 23-11-1995 30-05-1996 04-05-1988 12-01-1989 13-06-1989 11-04-1989 30-08-1988 22-10-1987 12-02-1991 25-11-1987
US 5638609	A	17-06-1997	AT	212118 T	15-02-2002

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 7442

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

09-09-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5638609	A	AU 705548 B2	27-05-1999
		AU 1075597 A	05-06-1997
		BR 9611713 A	28-12-1999
		CA 2237593 A1	22-05-1997
		CN 1207805 A	10-02-1999
		CZ 9801477 A3	17-03-1999
		DE 69618613 D1	21-02-2002
		DE 69618613 T2	14-08-2002
		EP 0861408 A1	02-09-1998
		JP 2000500559 T	18-01-2000
		NZ 323739 A	25-11-1998
		PL 326607 A1	12-10-1998
		RU 2175100 C2	20-10-2001
		TR 9800846 T2	21-08-1998
		WO 9718426 A1	22-05-1997
		US 5842289 A	01-12-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82